戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－ドイツ研究交流）

１．研究課題名：「原子操作により形成したナノ構造による半導体表面における量子コヒーレンス現象の走査トンネル分光法による研究」

２．研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

３．支援額：　総額　　19,200,000 円

４．主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め６名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	蟹澤　聖	NTT物性科学基礎研究所	主任研究員
研究者	鈴木　恭一	NTT物性科学基礎研究所	主任研究員
研究者			
研究者			
研究者			
研究者			
参加研究者　のべ　　２名			

ドイツ側（研究代表者を含め６名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Stefan Fölsch	Paul-Drude-Institut (PDI)	Senior scientist
研究者	Jianshu Yang	Paul-Drude-Institut (PDI)	Guest scientist
研究者	Jesús Martínez-Blanco	Paul-Drude-Institut (PDI)	Guest scientist
研究者			
研究者			
研究者			
参加研究者　のべ　　３名			

５．研究・交流の目的

本研究交流は、原子精度のナノ構造制御技術による新しい量子構造に関わる物性研究を半導体で実現することを目的とする。具体的には、日本側のⅢ-Ⅴ族化合物半導体材料の分子線エピタキシャル成長（MBE）技術とそれら材料の低温走査トンネル分光法（STS）による評価に於ける専門知識と、ドイツ側の低温 STM を用いた原子マニピュレーションと、金属上で金属原子を１つずつ組み合わせて作製したナノ構造の STS 評価に於ける専門知識を組み合わせ、半導体において原子スケールの量子コヒーレンス現象の理解と応用を実現する。日独が本研究交流を通じて相互補完的に取り組むことで、量子情報技術の発展において新しいタイプの半導体機能への道を拓くことが期待される。

６．研究・交流の成果

６－１　研究の成果

原子マニピュレーションは、従来の微細加工技術や化学合成では作製できない、原子核間距離を原子精度で断熱的に制御した人工構造を形成できる点で特徴がある。化合物半導体は、エネルギーバンド構造の制御が、ヘテロ構造形成や不純物ドーピングで容易に行え、外部電磁場によりキャリア密度を制御し、量子相関強さをチューニングできる特徴がある。両者を組み合わせれば、従来の概念に縛られない、量子材料としての半導体の新しい可能

性が開けるに違いない。この素朴な発想から本研究は生まれた。

日本側(NTT)の提案により、本プロジェクトの礎となった共同実験がドイツ側(PDI)の設備を使用し日独共同で実施されたのは2007年である。当時は、IBMのEiglerが走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて原子(Xe)の金属結晶基板(Ni)上での原子マニピュレーションを初めて実現した1989年から既に18年が経過していたが、例を多く見ることのできる金属やIV族半導体においても、経験的・現象論的理解の段階から飛躍的進歩があったとは言い難い状況が続いていた。ましてや化合物半導体においては、黎明期の1992年に$SnSe_2$とMoS_2における報告があって以来、物性評価はもちろん構造形成においても、原子を操作したと言えるレベルの報告は皆無で、ほぼ全てが半ば手探りであった。

この様な背景と状況のもとに、本共同研究プロジェクトは2008年10月から2012年3月まで実施された。以下に、化合物半導体基板表面上の原子操作でナノ構造を組み立て、出現した物性のその場観測に成功した本プロジェクトの研究成果を示す。中心となった研究者(実験担当者)の所属により日本側・ドイツ側・日独共通を区別して記載する。

６－１－１　日本側低温STMの改造

日本側は、原子の位置を自在に操作できる機能を有したSTM探針制御装置を所有していなかった。また、装置の長時間の熱的安定性が乏しく、液体ヘリウム補充毎に大きな熱ドリフトで観測領域を喪失する問題があった。これらを解決し原子マニピュレーション技術を日本側装置に導入するため、独自設計による意欲的な改造を施した。改造では、原子マニピュレーション用のSTM探針制御装置の新規導入と、長時間安定化のための低温STM改良(断熱化による熱ドリフト抑制、高温ベーキング対応化による真空改善、STMヘッド・冷凍機更改による機械振動低減)を重点的に行った。機能拡充の好機と捉え、局所磁気共鳴や高速応答現象等の観測に挑戦するための高周波対応化も行った。改造後、MBE成長試料表面が低温STM観測可能であること確認した。(日本側)

６－１－２　化合物半導体基板の影響評価

本研究の特色の一つである化合物半導体基板が、原子レベルで示す特徴的な効果について実験により調べ、原子マニピュレーションの物理を理解する基礎とした。

(1) 量子力学的作用半径の効果

STM探針直下から数nm以上離れた位置にある原子位置が、探針-試料間に流れるトンネル電流の影響で変位する現象が、InAs基板では面方位によらず確認されたが、金属基板(Cu(111)面)では確認されなかった。半導体基板は金属基板と異なり、量子力学的作用半径が最近接可能な原子間距離よりも十分長くナノメートルスケールに及んでいた。これは、電子有効質量・誘電率・電子密度の影響で、電子フェルミ波長も遮蔽長も半導体基板は金属基板より一桁以上長い10 nm前後であることに起因する、半導体基板に特徴的な現象と考えている。これより、原子集積構造中の量子現象の顕在化が化合物半導体基板の活用で期待できる。(日独共通)

(2) 多数キャリア極性(n型・p型)の効果

加熱処理した化合物半導体基板表面では、表面フェルミ準位ピン留め現象により、p-InAs基板と不純物無添加のn型InAs基板共に、表面電子蓄積層が形成され原子マニピュレーションの最適条件も同じで、基板結晶の多数キャリア極性に依存しないことがわかった。(日独共通)

(3) 面方位(極性面・非極性面)の効果

InAsの(111)A面と(110)面で原子マニピュレーションに成功した。(110)面では、探針をピンセットとして原子を拾い上げるモードと共に、(111)A表面では不可能だった、原子を面内ホッピングさせるモードも可能であることを見出した。面方位の極性の違いから、吸着は(111)A面でイオン結合性、(110)面では金属結合性の傾向が強いことがわかった。(日本側)

(4) 不規則ポテンシャルの効果

表面に高密度でイオン化し不規則分布する過剰 In 原子の電子状態密度に与える影響を調べ、二次元電子密度の変化は局所的で 10 %程度以下(平均間隔 30 nm 以上)とわかった。二次元遮蔽長約 5 nm とポテンシャルの平均二乗偏差約 10 meV より、不規則ポテンシャルの効果は限定的で、必要であれば原子マニピュレーションで遮蔽可能とわかった。(日本側)

(5) 化合物結晶の効果

InGaAs 薄膜上の原子マニピュレーション及び原子マニピュレーション用化合物基板開拓の予備実験として、InAs と共に GaAs の結晶表面を低温 STM 観測した。最表面数層を不純物無添加の GaAs 薄膜で終端した n 型 GaAs 薄膜を観測したところ、InAs 表面の吸着 In 原子と逆に、電子を捕獲して負に帯電した Ga 欠損によるアクセプタ型点欠陥が高密度で観測されたが、禁止帯中に深い準位は観測されなかった。表面バンド曲がりは、GaAs でも InAs と同様に、化合物半導体特有のイオン性の効果で、伝導帯又は荷電子帯中に形成される帯電した原子軌道的な欠陥準位に誘導された、バルク結晶バンド端の浅い表面バンドによる表面 Fermi 準位ピン留め機構で説明できることがわかった。(日本側)

６－１－３　原子マニピュレーション機構と基本操作モード

(1) 原子マニピュレーション機構の解明と操作条件最適化

日本側から試料を潤沢にドイツ側に提供し、必要に応じ随時補充した。これにより、ドイツ側はブランク無く実験を遂行し、短期間で原子マニピュレーション機構解明とマニピュレーション条件最適化が行えた。InAs(111)A 表面で、操作中のトンネル電流の振る舞いから、原子を拾い上げる pick-up 過程は、正イオン化している In 原子が探針に向かう電界ベクトル中で、非弾性トンネル電子の原子振動励起によって発生し、置き戻す put-down 過程は、探針と試料の間に形成される短距離双安定ポテンシャル分布の最安定点が試料側にある場合に発生することを明らかにした。最適化により、pick-up 過程を約 80 %、put-down 過程を約 70%の確率で可能にした。(日独共通)

(2) 原子マニピュレーション基本操作モードの解明

表面吸着 In 原子の原子マニピュレーションによる脱着が可能であることは、本プロジェクト開始直前の共同実験と、その後もドイツ側で継続された実験で確認していた。プロジェクト開始後は、InAs(111)A-(2x2)表面再構成構造を形成する表面 In 原子も脱着できることが、日本側研究者がドイツ側機関滞在中の 2009 年の共同実験の際に見出された。このタイプの原子マニピュレーションは、シリコンやゲルマニウムで既報であるが、化合物半導体では初めてである。吸着原子のみならず基板側原子の脱着が可能なことは、基板の不要な欠陥を修復できることを意味し、大規模な原子集積化に不可欠である。基板原子配列を制御した半導体ナノ構造の形成も可能とし、今後の原子マニピュレーションの発展に重要である。InAs(111)A 表面から In 原子を 1 個抜き去った欠陥は、アクセプタ型の性質を示し電子を捕獲して負に帯電する傾向を示した。5 K の低温で実現した半導体の共有結合の直接操作は、熱力学的過程を経ず純粋に量子統計力学的作用に起因しており、化学反応として興味深い。(日独共通)

６－１－４　人工ナノ構造の形成と原子集積構造による量子現象の観測

(1) 日本側装置による原子マニピュレーション実現

日本側装置で原子マニピュレーション実験を行い、原子配列に成功した。InAs(111)A 結晶成長面に続き、InAs(110)へき開面でも実現した。短期間での効率的な進捗には、ドイツ側との緊密な連携と人的な国際交流により、日本側装置を使った実地の技術サポートが非常に有効であった。研究計画立案段階で掲げた 21 個以上の目標を超え、30 個の原子を日本側装置で原子操作することに成功した(図 1(c))。(日独共通)

(2) 原子共鳴状態間の分子様相互作用

原子鎖の局所状態密度スペクトルの原子数依存性を測定し、原子数増加に従い基底状態に相当するピークエネルギーが、単一 In 原子の原子軌道に起因する共鳴エネルギー位置から低エネルギー側にシフトすることを見出した。スペクトルピークにおける各原子位置の

局所状態密度は、一次元量子井戸中の量子サイズ効果による状態密度と同様の包絡線上に強度分布し、原子軌道法による分子様結合で良く記述できることがわかった。各吸着 In 原子間隔は、InAs(111)A 表面で In 原子が(1x1)配列した際の最近接 In 原子間隔の 2 倍であり、ナノ構造は基板表面原子の電子状態を介して相互作用している可能性が高い。離れているにもかかわらず、あたかも吸着 In 原子同士が直接相互作用しているかの様で興味深い。原子鎖中の In 原子は正にイオン化しているが、18 個を鎖状配置しても、各イオンの面内相対位置は単一 In 原子の場合と同じだった。これは、イオン間の静電反発力を上回る力で表面に吸着していることを示し、多数の原子を集積したナノ構造が安定に存在できる可能性が高いことを示す(図 1(a))。(日独共通)

(3) 結晶中電子状態の量子の檻閉じ込め

p-InAs(111)A 表面で 12 個の吸着 In 原子により、リング状の量子の檻(quantum corral)を形成し、局所状態密度観測した(図 1(d))。結晶中の伝導電子及び価電子(正孔)の電子状態の二次元閉じ込めによる定在波観測に成功した。価電子帯の電子状態を原子マニピュレーションで制御した報告は前例が無く、半導体ならではの実験結果である。無限高さの障壁での局所状態密度計算結果と波紋が良く一致し、波紋が変わるエネルギー間隔も比較的良く一致した。(日独共通)

(4) 多安定アトムスイッチ

一次元原子鎖では、原子数が増えるとトンネル電流にノイズが現れるが、この原因が吸着原子間にある表面 In 原子位置に二つの安定点が発生し、非弾性トンネル効果で双安定スイッチングするためとわかった。表面 In 原子の双安定性が、原子鎖中の吸着原子数 N と強い相関を示し、実験から N = 4M + 2 (M = 1, 2, 3, ...)のときに定常的に安定という規則性を見出した。スイッチングを起こす際、結合軌道中の電子移動が発生し、２つの安定点は異なる電荷状態をとることがわかった。格子気体モデル近似で安定原子数がよく説明できた。原子鎖中の電子状態は、少なくとも 20 nm 程度(N = 18 相当)以上のコヒーレンス長を持ち、原子鎖全体に及ぶ量子効果が構造的な安定性を支配していることがわかった(図 1(b))。(ドイツ側)

６－１－５　ヘテロ構造物性の原子レベル制御に向けた試み

半導体ヘテロ構造物性の原子レベル制御に原子マニピュレーションを活用するため、InAs/GaSb(110)へき開面での原子マニピュレーション実験に着手した。基板側量子構造によるナノ構造電子状態の変化、InAs と GaSb における原子吸着エネルギーの違い、ヘテロ界面の作用等、半導体ヘテロ構造ならではの特徴が観測できた。ヘテロ構造ゲート制御のため、AlSb・GaSb 系のゲート絶縁膜改良を進めた。電子トラップ密度が減り、ゲート制御が広いキャリア密度で可能となる表面処理方法を見出した。原子マニピュレーション活用に向け、着実に実験技術が進歩した。(日本側)

６－１－６　競合する技術(自己形成半導体ナノ結晶)との比較

応用上競合関係にある自己形成量子ドット(QD)の低温 STM 観測を行った。各 QD の大きさや形状がまちまちで、平均値から 5 ～ 10 %程度ゆらぐ上、基板と混晶化する傾向があり、均一な特性の実現が現状では困難とわかった。数個であれば、自己形成 QD でも問題は少ないが、多数集積化の場合は、量子状態の均一性・再現性に優れた原子マニピュレーションによる構造が有利と結論した。(日本側)

６－１－７　今後の展開と社会への波及効果

(1) 中途項目への継続した取り組み

装置状況や予期せず見出した興味深い現象等により、中途となった項目がある。日本側では、 InGaAs 薄膜上における原子マニピュレーション、単一原子やナノ構造における磁気共鳴現象や高速応答現象の精密測定であり、ドイツ側では、磁性原子を用いた原子マニピュレーション、STM 誘起ルミネッセンスの光学測定、が該当する。これらは、今後も協力し

ながら継続して取り組んでいく。(日独共通)
(2) ナノ構造から格子構造への展開
半導体表面では、原子総数として 100〜200 個程度以上が規則配列できれば、第一原理計算と比較し得る人工格子構造の物性観測が行える可能性を、理論研究者との討論から得ている。今後多数の原子を規則配列することで従来にない現象を発現させる研究も展開したいと考えている。(日本側)
(3) 新聞報道
Phys. Rev. Lett.に掲載された成果は、ドイツでは全国的に読まれる地方紙の教養欄に掲載された。日本でも全国的に読まれる産業経済紙の第 1 面トップ記事として掲載され、全国紙 web 版にも掲載されるなど、大きな反響があった。(日独共通)
(4) 招待講演
学会・国際会議・セミナー等で多数の招待講演を行った。これは、本共同研究の成果が、国際的に広く認知され高く評価されたことを示している。(日独共通)
(5) 国際会議開催・成果公開
単一原子・分子レベルの量子操作、最先端ナノプローブ顕微鏡技術を特徴的なスコープとして、共同研究の成果報告会を、国際ワークショップ International workshop on atomic-scale manipulation and spectroscopy of surfaces and nanostructures(AMS 2011)として日本で共催した。科学技術による日独間の交流を通じた国際交流活性化のため、外務省日独交流 150 周年事業イベントも兼ねて実施し、3 ヶ国から 32 名が参加した。成果は web でも一般公開し、情報を積極的に発信した。関連分野の有力な研究者を招待講演者として迎え、専門家同士の質の高い討論・情報交換の場を主催し、関連研究者間のつながり強化、成果のアピール、国際共同研究のプレゼンス向上に役立った。講演後のアンケートで、内容・会議運営について非常に高い評価を得た。(日独共通)
(6) 新世代の半導体微細加工技術への貢献
新世代の半導体微細加工技術の一つとして、ウエハスケール技術と原子スケール技術の融合化が 2025 年頃に期待されている。本プロジェクト開始時点では、この目標達成が心許ない状況であった。本共同研究は、幸いにもこの状況にブレークスルーを与え、進歩にはずみをつける一躍を担えたと考えている。今後も継続予定の共同研究で、目標達成に貢献したいと考えている。(日独共通)

６－１－８　補足
度重なる装置不具合等でままならない状況も多かったが、項目上は幸いにも全て目標を達成しており、進捗状況は満足といって良いレベルと考えている。日本側では、高周波を応用した観測等、意欲的に取り組んだものの予想以上の困難から、際立った成果獲得に至れなかった内容があるが、この場合でも問題を解決する試行錯誤が装置性能をさらに高めるノウハウとして役立っている。蓄積された装置技術は、今後継続して取り組む研究において、新たな成果として近い将来花開く基礎になると期待している。一方で、へき開面での原子マニピュレーションや、半導体基板側電子状態のより正確な理解等、予想以上の成果が得られた項目がある。ドイツ側でも、磁性原子のマニピュレーションや光学測定等の未着手の内容があるが、アトムスイッチ等、予期せず発見し集中的に取り組んで得られた成果もある。総じては、むしろ当初計画よりも多くの成果が得られ、複数の日独共著論文として結実しており、本共同研究は成功であったと考えている。

６－２　人的交流の成果
６－２－１　日独交流基盤の強化
共同研究遂行には信頼関係とチームワークが不可欠だが、国際交流では文化的・教育的背景が異なることもあり、これらはより一層重要な要素となる。この点において、本共同研究の国際交流は非常に上手く運営できたと考える。当初の計画どおりに双方が担務を遂行し、円滑に共同研究を進めることができた。共同の成果を実績として積み上げる過程で、

互いの研究機関の良い点のみならず、日独の研究交流の重要性をさらに強く認識し、プロジェクトメンバーが今後さらに交流を促進し研究を推進する地固めができた。

６－２－２　国際交流の発展

(1) 理論研究者との国際交流の発展

本共同研究では、２つの研究機関に第一原理計算による理論サポートを依頼した。日本の三重大学(伊藤研究室)と米国の Narval Research(Dr. S. C. Erwin)である。ドイツ側研究者が来日の際は、主に原子マニピュレーションで意図的に表面に形成した In 空孔について、実験結果の理論的解釈のため、日独の研究者が三重大学を毎年訪問して討論を行った。新しい日独の国際交流チャンネルをつくることができたと考える。一次元原子鎖における多安定アトムスイッチ現象においては、Narval Research に協力を依頼し、Nano Letters に出版された論文において理論計算による有意義なサポートを得た。日本側研究代表者は、本共同研究開始前から三重大学と InAs(111)A 表面に関して共同研究を進めており、最近では原子マニピュレーションによる周期構造において、非磁性化合物半導体表面にスピン偏極状態が発生する可能性を示唆する理論予測を得ている。スピン偏極が発生した場合は、STM で検出可能な程度に原子位置が大きくずれると予想された。理論研究者とのタイアップは有意義であり、今後も連携を密にして国際共同研究を進める計画である。

(2) 新たな日独交流チャンネルの開拓

交流の結果、日独研究チームを中心に、他国の研究者・研究機関も巻き込んだより大きい規模の国際共同研究体制に発展しつつある。また、AMS 2011 開催を機に、ドイツ国内の他の研究機関(Freie Universität Berlin と Universität Regensburg)とも交流チャンネルをつくることができた。今後はさらに多才な人材構成で研究・交流が進められる。

(3) 分子マニピュレーションへの発展

当初予定になかったが、共同研究期間中後半はドイツ側からの提案で、日本側は有機分子の InAs 基板上における分子マニピュレーション研究についてもドイツ側に協力した。互いの信頼関係がより強固なものとなったための発展的展開と考えている。分子を基板上で自在に配置するのみならず、分子の双安定構造間スイッチングや互変異性体間スイッチングの制御実験において、日本側は試料と半導体表面の専門知識提供を通じて参画し、既に 2 本の論文が J. Phys. : Condens. Matter と ACS Nano にて印刷中である(本共同研究枠外のため、本プロジェクトの成果としては計上しない)。また、PDI と Universität Regensburg との共著論文も現在、投稿・審査中の段階にある。実験は主にドイツ側で行うが、日本側は今後も試料や半導体に関する専門知識の提供、予備実験等でドイツ側研究機関に協力する予定であり、ドイツ側研究機関との国際交流は今後さらに増加し発展するものと考えている。

６－２－３　若手研究者の育成

ドイツ側の研究分担者には、研究交流後に招待講演の依頼が中国の研究機関から複数件あり、2012 年内に訪中予定がある。人材育成の点においても、若手研究者の将来のキャリアアップにつながる交流成果があったと思われる。

６－２－４　補足

外部研究機関との交流を積極的に活用する方法は、限られた時間と予算で効率的に研究をステップアップさせるためにとても有効である。今回、日本側研究者は、ドイツの CreaTec社の技術者とも幾度と無く技術討論を行った。副次的ではあるが、非常に有用であったため、補足として記載しておく。ドイツ側研究機関の事情でCreaTec社内に一時仮置きしていた低温STMで、日本側研究者はドイツ滞在中の実験を行ったため、CreaTec社エンジニアとは連日討論し、不具合対策や改良のための装置技術に関する情報を豊富に得ることができた。この討論は、帰国後に日本側装置で大変役に立った。

ドイツ側は本共同研究成果を基に新たな研究計画を立案し、ドイツ研究協会(DFG)に申請した。化合物半導体上の磁性原子のマニピュレーション等、本共同研究で未了に終わった内容が主要な項目として計画に含まれている。日本側は今後も、ドイツ側に研究パートナーとして協力し共同研究を継続する予定である。

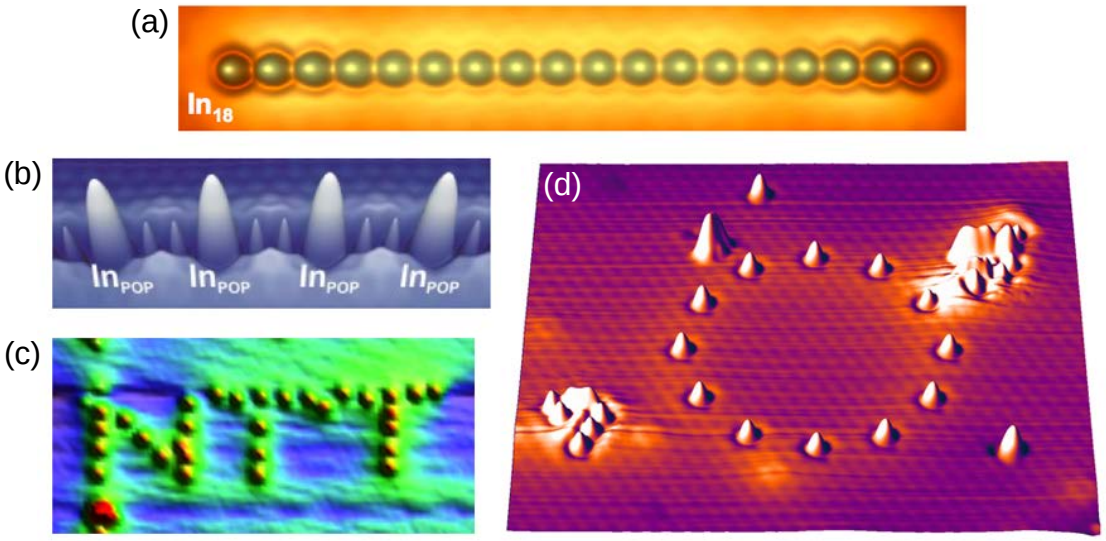

図 1 化合物半導体 InAs 表面に原子マニピュレーションで形成した原子集積構造の例。
(a) InAs(111)A 表面で 18 個の In 原子を線状配列して形成した原子鎖。(原子間隔:0.86 nm)
(b) InAs(111)A 表面に配列した In 原子鎖直近の表面 In 原子の双安定性を制御して周期的に構造と電荷状態を変化させた場合のアトムスイッチ「ON」状態。
(c) InAs(110)表面で 30 個の In 原子により形成した二次元原子配列構造。
(d) InAs(111)A 表面で 12 個の In 原子を円状配置し形成した半導体量子の檻。(直径:12 nm)

７．主な論文発表・特許等（５件以内）
相手国側との共著論文については、その旨を備考欄にご記載ください。

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	S. Fölsch, J. Yang, Chr. Nacci, K. Kanisawa ‘Atom-by-atom quantum state control in adatom chains on a semiconductor’, Physical Review Letters, Volume 103, Issue 9, 096104(4 pages) (2009)	共著論文
論文	J. Yang, Ch. Nacci, K. Kanisawa, S. Fölsch ‘Atom-by-atom assembly and spectroscopy of In/InAs(111) adatom chains by low-temperature scanning tunneling microscopy’, J. Vac. Sci. Technol. B Volume 28, Issue 4, C5G1(4 pages) (2010)	共著論文
論文	J. Yang, S. C. Erwin, K. Kanisawa, Ch. Nacci and S. Fölsch ‘Emergent Multistability in Assembled Nanostructures’, Nano Lett. Volume 11, Issue 6, 2486 (2011)	共著論文
論文	K. Suzuki, S. Fölsch and K. Kanisawa ‘Assembling Indium Atoms into Nanostructures on a Cleaved InAs(110) Surface’, Appl. Phys. Express Volume 4, Issue 8, 085002 (2011)	共著論文
特許	特許、電界効果トランジスタの製造法、日本、2010.8.18、特願2010-183119、出願人:日本電信電話株式会社、発明者：鈴木、村木、小野満、原田	